

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035931

(43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.Cl.

C09K 5/06

(21)Application number : 09-193940

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 18.07.1997

(72)Inventor : MAEDA JUNYA  
KANO AKIRA

## (54) COLD STORAGE MATERIAL UTILIZING LATENT HEAT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cold storage material utilizing latent heat comprising an aqueous solution of sodium chloride which is protected from supercooling phenomenon, has a freezing point approximated closely to the phase transition temperature of the aqueous solution of sodium chloride as much as possible and is also free from deactivation phenomenon by incorporating graphite into the aqueous solution of sodium chloride.

SOLUTION: A cold storage medium employed is an aqueous solution of sodium chloride. The concentration of sodium chloride is not limited so far as it forms an aqueous solution and is preferably 5-30 wt.%, more preferably 15-27 wt.%. The purity of sodium chloride is preferably 99% or higher. Graphite employed as a supercooling preventing agent has a purity of 99.0% or higher and there can be exemplified natural graphite (graphite, diamond, etc.), artificial graphite (including flake graphite). The amount of graphite employed is 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of an aqueous solution of sodium chloride. A water-absorbent resin can be added if required. The cold storage material utilizing latent heat exhibits a phase transition phenomenon preferably at -40° C-2° C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35931

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月 9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

C09K 5/06

識別記号

F I

C09K 5/06

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-193940

(22) 出願日

平成 9 年(1997) 7 月18日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72) 発明者 前田 純也

兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 狩野 陽

兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 潜熱蓄冷材

(57) 【要約】

【課題】 過冷却を有効に抑制でき失活現象も示さず、  
経済的に有利でかつアイスクリームなどの食品の保冷に  
問題なく利用できる程安全性が高い潜熱蓄冷材を提供す  
ること。

【解決手段】 塩化ナトリウム水溶液および黒鉛を含む  
潜熱蓄冷材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ナトリウム水溶液および黒鉛を含む潜熱蓄冷材。

【請求項2】 黒鉛が純度99%以上である請求項1記載の潜熱蓄冷材。

【請求項3】 黒鉛の量が、塩化ナトリウム水溶液100重量部に対して0.1～10重量部である請求項1または2記載の潜熱蓄冷材。

【請求項4】  $-40^{\circ}\text{C} \sim -2^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で相転移現象の生じる請求項1～3のいずれかに記載の潜熱蓄冷材。

【請求項5】 塩化ナトリウムの濃度が5～30重量%である請求項1～4のいずれかに記載の潜熱蓄冷材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塩化ナトリウム水溶液を蓄冷媒体（主剤）とする潜熱蓄冷材に関する。さらに詳しくは、塩化ナトリウム水溶液を含む蓄冷材に過冷却防止剤として黒鉛を加えた潜熱蓄冷材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】余剰電力の利用を目的として電力エネルギーの効率的分散貯蔵法が、現在種々検討、開発されている。例えば、熱媒体となる物質の融解、凝固などの相変化に伴う吸収熱を利用した潜熱蓄冷材の開発もそのひとつである。蓄熱材とは、熱または冷熱を物質内に蓄積し必要時に有効に熱の出入りを利用する材料である。特に、主に物質の相変化に伴う発熱／吸熱反応を利用したものを潜熱蓄熱材、さらに特に予め冷熱を蓄熱し必要時に放冷する場合を潜熱蓄冷材と呼ぶが、蓄熱材、蓄冷材の明確な区別はない。潜熱蓄冷材のうち、無機塩、無機水和塩などの無機物系材料を蓄冷媒体としたものは、有機物系材料に比べて熱伝導率が大い、潜熱量が大、体積変化が小さい、不燃性であるなどの利点があり、なかでも塩化ナトリウム水溶液は、さらに毒性がない、低反応性、入手容易、適度な溶解度があり、共晶温度が冷凍食品保存温度に近いという利点もある。従ってこれらの蓄冷材は、食品の冷蔵、配送時の保冷、化学・医薬品の冷蔵、食品工場などの冷却工程に特に好適に使用することができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし塩化ナトリウムのような無機物系材料を蓄冷媒体とした潜熱蓄冷材は、過冷却現象を起こすという問題がある。過冷却とは、物質を冷却する際に液体から固体への相転移の温度を過ぎても転移の現象が現れないことをいう。例えば、23.3重量%の塩化ナトリウム水溶液は相転移温度が $-21^{\circ}\text{C}$ であるにもかかわらず、実際には $-30^{\circ}\text{C}$ 付近まで温度を下げないと相転移が起こらないことがある。すなわち過冷却現象を起こすということは、実際利用しようとする温度（蓄冷材の凝固点）よりさらに低温まで冷やす

ことのできる冷凍機を準備しなければならず、冷凍機設備の費用がかかり、また低温運転による運転効率の低下（ $1^{\circ}\text{C}$ 下がる毎に3%低下）によるランニングコストの増大など、余分のエネルギーを必要とするという問題もある。

【0004】この過冷却を緩和するために、凝固時に蓄冷媒体の核となるような物質（過冷却防止剤）を添加することが行われている。例えば特開平5-331457号公報には、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaCl}$ などの無機系の蓄熱媒体にDBP吸油量100以上のカーボンブラックを添加することが開示されている。また、特開平2-92987号公報には硝酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、リン酸二水素アンモニウムおよび塩化カリウムの各水溶液に、活性炭および／またはグラファイトを含有した蓄冷材組成物が開示されている。しかし過冷却防止剤を含む蓄冷材は、（凝固剤の融点 $+30^{\circ}\text{C}$ ）以上の温度にすると過冷却防止効果が消滅する、いわゆる失活現象がある（WATANABE et al. ACS Symp. Ser. D438(1990) p395参照）と言われている。

すなわち、蓄冷・放冷サイクルの途中で、何らかの原因で蓄冷材温度がある以上になった次の蓄冷時には、過冷却防止剤が有効に働かず、過冷却度が大きくなってしまいう現象が現れる。このようになった場合、一度再凝固させた後、そのまま使用できなくなる場合もあれば、続けて使用できる場合もある。

【0005】また、どんな過冷却防止剤を使用するかという点に関しては、蓄熱媒体と同じような結晶構造・格子定数をもつものが良いとも言いう説もあり、逆に蓄熱媒体と異質なものでも過冷却防止効果が高いものもあり、特定の蓄熱媒体に対しどんな過冷却防止剤が適しているのかは試行錯誤しているのが現状である。

【0006】本発明の目的は、塩化ナトリウム水溶液を蓄熱媒体とした潜熱蓄冷材の過冷却現象を抑制し、凝固点を塩化ナトリウム水溶液の相転移温度にできる限り近づけたものであって、かつ失活現象のない潜熱蓄冷材を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】このような状況下、本発明者らが種々検討した結果、黒鉛を塩化ナトリウム水溶液の過冷却防止剤として使用した場合、特に有効に過冷却を抑制する効果があることを初めて発見し、本発明を完成させた。すなわち本発明は（1）塩化ナトリウム水溶液および黒鉛を含む潜熱蓄冷材、（2）黒鉛が純度99%以上である上記（1）記載の潜熱蓄冷材、（3）黒鉛の量が、塩化ナトリウム水溶液100重量部に対して0.1～10重量部である上記（1）または（2）記載の潜熱蓄冷材、（4） $-40^{\circ}\text{C} \sim -2^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で相転移現象の生じる上記（1）～（3）のいずれかに記載の潜熱蓄冷材、および（5）塩化ナトリウムの濃度が5～30重量%である上記（1）～（4）のいずれかに

記載の潜熱蓄冷材に関する。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】本発明で使用する蓄冷媒体は塩化ナトリウム水溶液である。塩化ナトリウムの濃度は水溶液を形成する限り特に限定されない。なかでも 5 ~ 3 0 重量% が好ましく、より好ましくは 1 5 ~ 2 7 重量% である。塩化ナトリウムが 5 ~ 3 0 重量% であると、凝固および融解時の温度差が小さくなり、蓄冷・放冷温度が一定に近くなり、蓄冷材として望ましいものとなる。塩化ナトリウムの純度は特に限定されないが、通常 9 9 % 以上が好ましく用いられる。

【 0 0 0 9 】過冷却防止剤として使用される黒鉛は、純度が 9 9 . 0 % 以上のものが好ましく、例えば、天然黒鉛（グラファイト、ダイヤモンドなど）、人造黒鉛（リン片状黒鉛も含まれる）が挙げられる。

【 0 0 1 0 】黒鉛の使用量は、塩化ナトリウム水溶液 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 1 ~ 4 重量部である。上記使用量が 0 . 1 重量部未満の場合、期待する過冷却防止効果が得られず、一方 1 0 重量部を超えると、潜熱量が低下し、かつ溶液の残渣が認められ、均一性が損なわれる場合がある。

【 0 0 1 1 】必須成分の他に本発明の潜熱蓄冷材に加えてもよい成分として、吸水性樹脂、アタパルジャイ粘土、ゼラチン、寒天、シリカゲルなどの増粘剤などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】また本発明の潜熱蓄冷材は、好ましくは - 4 0 ° C ~ - 2 ° C 、さらに好ましくは - 3 0 ° C ~ - 1 5 ° C の温度範囲で相転移現象の生じるものがよい。

【 0 0 1 3 】蓄冷材の製造法は特に限定されないが、例えば、容器に入れた純水またはイオン交換水に、塩化ナトリウムを徐々に攪拌しながら所定量まで投入し、十分混合した後、過冷却防止剤である黒鉛を徐々に攪拌しながら所定量まで投入し、十分混合し、他の添加剤もこれと同時にまたはこの後で添加し、攪拌・混合する方法、樹脂の上に塩化ナトリウム、黒鉛などを予め混合した水溶液を注ぎ込む方法などがある。なお、塩化ナトリウム、黒鉛および他の添加剤の投入順序は任意であり、かつ溶解を促進するために 5 0 ° C 程度まで加熱することも可能である。また、塩化ナトリウムと黒鉛などを混合した後、該混合物を純水またはイオン交換水に投入してもよい。

【 0 0 1 4 】蓄冷材の形態も特に限定されないが、通常は、上記した蓄冷材を耐蝕性のある金属や無機材料、および/またはポリエチレンを初めとするプラスチックなどの有機材料によって包装する形態となる。また形状としては、塊状、板状、シート状などがある。このような蓄冷材が配置される場所としては、蓄冷室にそのまま、あるいは熱交換部に置く、などが考えられる。

【 0 0 1 5 】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

2 3 . 3 重量% 塩化ナトリウム水溶液に、該水溶液 1 0 0 重量部に対して人造黒鉛（純度 9 9 . 9 % 、形状：球、平均粒径：約 5 μ m ）を 3 重量部添加して蓄冷材を得た。得られた蓄冷材の凝固開始温度を、D S C （示差走査熱量計）で降温速度：1 ° C / 分 → - 4 5 ° C で 2 0 分保持 → 昇温速度 2 ° C / 分 → + 1 0 ° C を 1 サイクルとし、7 回繰り返して測定した。また、得られた蓄冷材の温度を 1 0 ° C に上げてても失活現象は顕著には現れなかった。

【 0 0 1 6 】実施例 2

人造黒鉛の代わりに天然黒鉛（純度 9 9 . 9 % 、形状：粒状、平均粒径：1 0 μ m ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして蓄冷材を得、凝固開始温度を測定した。

【 0 0 1 7 】比較例 1

2 3 . 3 重量% 塩化ナトリウム水溶液（過冷却防止剤を使用せず）の凝固開始温度を実施例 1 と同様にして測定した。

【 0 0 1 8 】比較例 2

人造黒鉛の代わりにケッチェンブラック（純度 9 9 . 3 % 、形状：粒子凝集体、平均粒径：3 0 n m ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして蓄冷材を得、凝固開始温度を測定した。

【 0 0 1 9 】比較例 3

人造黒鉛の代わりにアセチレンブラック（純度 9 9 . 7 % 、形状：粒子凝集体、平均粒径：5 0 n m ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして蓄冷材を得、凝固開始温度を測定した。実施例 1 、 2 および比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 および図 1 に示す。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

	過冷却防止剤	凝固開始温度 (°C)						
		1	2	3	4	5	6	7
実施例 1	人造黒鉛	-31.2	-26.7	-25.8	-31.2	-24.6	-26.4	-27.2
実施例 2	天然黒鉛	-30.7	-27.8	-25.6	-30.2	-27.2	-27.8	-25.6
比較例 1	なし	-40.5	-40.6	-39.0	-40.7	-40.5	-40.6	-40.5
比較例 2	ケッチェンブラック	-32.9	-32.9	-32.9	-32.9	-32.9	-32.9	-32.9
比較例 3	アセチレンブラック	-32.0	-32.4	-32.4	-32.7	-32.4	-32.5	-32.7

【0021】以上の実施例および比較例の結果から、本発明の潜熱蓄冷材は過冷却防止剤を使用しないものに比べて10℃以上の過冷却防止効果が得られ、またケッチェンブラック、アセチレンブラックの結果と比較してもかなり良い特性が得られているのがわかる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の蓄冷材は、塩化ナトリウム水溶液の過冷却が有効に抑制できかつ失活現象も示さず、経済的に有効な蓄冷材であり、さらに安全性が高いためアイスクリームなどの食品の保冷に問題なく利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2および比較例1～3の蓄冷材の凝固開始温度を示す。縦軸は凝固開始温度を、横軸はサイクル数(回)を示す。

#### 【符号の説明】

- a 実施例1のサンプルの凝固開始温度を示す。
- b 実施例2のサンプルの凝固開始温度を示す。
- c 比較例1のサンプルの凝固開始温度を示す。
- d 比較例2のサンプルの凝固開始温度を示す。
- e 比較例3のサンプルの凝固開始温度を示す。
- f 23.3重量%塩化ナトリウム水溶液の融解温度(-21.1℃、過冷却のない状態)を示す。

【図1】

